

DERWENT-ACC-NO: 1982-25090E

DERWENT-WEEK: 198213

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Bisphenol ethane selective prepn. -
includes reacting phenol and acetaldehyde in presence
of water and acid catalyst

PATENT-ASSIGNEE: MARUZEN OIL CO LTD[MAZN]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0106602 (August 1, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 57031629 A		February 20, 1982	N/A
006	N/A		
JP 89013457 B		March 6, 1989	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 57031629A	N/A	
1980JP-0106602	August 1, 1980	

INT-CL (IPC): B01J027/10, B01J031/04 , C07B061/00 ,
C07C037/20 ,
C07C039/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57031629A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of bisphenol ethanes comprises reacting phenol with
acetaldehyde or its
derivs. in the presence of an acid catalyst. Improvement
comprises adding
beforehand 5-200 pts. wt. of water relative to 100 pts.
wt. of the total of
the starting materials, phenol and acetaldehyde or its

deriv. Bisphenol ethanes
can be provided having a high selectivity coefft., while
controlling by-prodn.
of phenol acetaldehyde resin.

When a reaction solvent is used, an organic acid, ethers,
halides or
hydrocarbons can be used. The reaction temp. ranges from
-20 to 150 deg.C,
pref. -5 to 80 deg.C. The reaction time is 5 mins. to 72
hrs. (pref. 30
mins. to 12 hrs.).

TITLE-TERMS: BISPHENOL ETHANE SELECT PREPARATION REACT
PHENOL ACETALDEHYDE
 PRESENCE WATER ACID CATALYST

DERWENT-CLASS: E14

CPI-CODES: E10-E02A; N06;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

G013 G019 G100 H4 H402 H442 H8 M1 M121 M132
M150 M280 M312 M321 M331 M340 M342 M414 M510 M520
M532 M540 M720 M903 N203 N209 N221 N243 N309 N311
N318 N421 N442 N511 N512 N513

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0343S; 0868S

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-31629

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 39/16
37/20

識別記号

庁内整理番号
6742-4H

④ 公開 昭和57年(1982)2月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ビスフェノールエタン類の製造法

大宮市蓮沼1225-13

① 特 願 昭55-106602

⑦ 発 明 者 谷口博昭

久喜市青葉台4-7-12

② 出 願 昭55(1980)8月1日

⑧ 出 願 人 丸善石油株式会社

大阪市南区長堀橋筋1丁目3番
地

③ 発 明 者 関谷正明

草加市花栗町902

④ 発 明 者 高橋晨生

⑨ 代 理 人 安田脩之助

明 細 書

1. 発明の名称

ビスフェノールエタン類の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸触媒の存在下において、フェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体とを反応させてビスフェノールエタン類を製造するにあたり、反応に際して、あらかじめ反応原料であるフェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体との合計100重量部に対して水を5~200重量部添加することを特徴とするビスフェノールエタン類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体とから選択的にビスフェノールエタン類を製造する方法に関する。さらに詳しくは、フェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体との反応において、あらかじめ水を添加することによりビスフェノールエタン類

を選択的に製造する方法に関する。

従来、フェノールとアセトンから酸触媒反応によって2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンすなわちビスフェノールAを製造する方法は多数知られている。また、一般にフェノールとホルムアルデヒドの酸触媒による反応ではフェノール樹脂が製造され、この場合、通常ビスフェノールFとして知られる4,4'-メチレンビスフェノールも副生するが、一方、このビスフェノールFを主として製造しようとする場合には多核体のフェノール樹脂が多量副生することが知られている。さらに、フェノールとアセトアルデヒドの酸触媒による反応においては、ビスフェノールエタンの生成に伴って多量のノボラック型フェノールアセトアルデヒド樹脂が副生することが知られている〔Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2(7), 373(1963); J. Polymer Science, 4, 689(1949)〕。すなわち、従来の、フェノール類とアセトアルデヒドから酸触媒によってビスフェノールエタン類を製造する

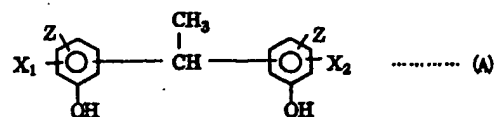
方法においては、ノボラック型のフェノールアセトアルデヒド樹脂を多量副生するため、ビスフェノールエタン類の収率が低い欠点を有し、経済的に不利であって必ずしも満足し得るものではない。また、フェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体とを反応させてビスフェノールエタン類を製造するにあたり、反応開始前にあらかじめ水を添加しておくことが、ビスフェノールエタン類への選択率の向上に有利であるということは従来知られていない。

本発明者らは、これらの従来の方法における諸問題を解決し、ビスフェノールエタン類を高選択率、高収率で経済的に製造することを目的として、鋭意研究を重ねた結果、反応に際し、反応系にあらかじめ水を添加することにより、極めて高い選択率でビスフェノールエタン類を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。なお、このように、反応系にあらかじめ水を添加することによりビスフェノール類への選択率を向上させる作用機構についてはまだ完全に解

明されていないが、一つにはフェノールアセトアルデヒド樹脂の副生を抑制することによりビスフェノールエタン類の選択率を高めることになるものと考えられる。

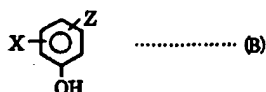
すなわち、本発明の要旨は、酸触媒の存在下において、フェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体とを反応させてビスフェノールエタン類を製造するにあたり、反応に際して、あらかじめ反応原料であるフェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体との合計100重量部に対して水を5～200重量部添加することを特徴とするビスフェノールエタン類の製造法に存する。

本発明において、ビスフェノールエタン類とは、一般式



〔式中、 X_1 、 X_2 および Z はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 C_9H_{19} 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、Cl、

Br、I、F、OH、 COOH 、 NO_2 等を表わす。〕
で表わされるものである。フェノール類とは、一般式



〔式中、 X および Z はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_6H_{13} 、 C_8H_{17} 、 C_9H_{19} 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、

Cl、Br、I、F、OH、 COOH 、 NO_2 等を表わす。〕

で表わされるものであり、置換基 X と Z の位置はオルト、メタ、パラのいずれの組合せでもよい。また、これらのフェノール類は蒸留あるいは再結晶等により精製した純粋なものはもちろん、一般に工業的に製造され、市販されている粗製フェノール類も使用できる。また、これらのフェノール類のうち、フェノールまたはパラクレゾール等は本発明において特に好ましく用いられるものの例である。次に、アセトアルデヒドの誘導体とは、アセトアルデヒドの三量体であるパラアルデヒド、あるいはアセトアルデヒドとアルコール類とから合成されるアセトア

ルデヒドアセタール等を表わし、アセタールとしては、アセトアルデヒドジメチルアセタールおよびアセトアルデヒドジエチルアセタール等が本発明において特に好しく用いられるものの例である。

本発明の方法において用いられる酸触媒の例としては、塩酸、無水塩化水素、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、酢酸、しょう酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸等の有機酸、ゲル型カチオン交換樹脂、多孔性カチオン交換樹脂等の酸性イオン交換樹脂、および三ふっ化ほう素、三ふっ化ほう素錯体等が挙げられるが、特にこれらに限定されることなく、一般に公知のものが用いられる。

次に、本発明の方法においてフェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体との反応に際し、反応原料混合物中に水が約5重量%以上存在する場合には、室温以下の温度においても

この混合物は液状であり、したがって水を約5重量%以上添加して反応を行なう場合には必ずしも他の反応溶媒を用いる必要はないが、反応溶媒を用いて行なう場合もある。この反応溶媒の例としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸等の有機酸、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジブロムエタン、トリクレン、クロロホルム、ブromoホルム、四塩化炭素、ジクロルベンゼン等のハロゲン化合物およびテトラリン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

本発明において、フェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体とを酸触媒の存在下において反応させるにあたり、あらかじめ水を添加する方法において、原料のフェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体とのモル比は約20/1~1/1、特に約10/1~2/1の範囲が好ましく、添加する水の量は、原料のフェ

ノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体との合計100重量部に対して約5~400重量部、特に約5~200重量部の範囲が好ましい。また、水を添加すると同時に、反応溶媒を使用する場合には、原料のフェノール類とアセトアルデヒドまたはその誘導体の合計に対する水と反応溶媒との合計の割合は約100/5~100/500重量比、特に100/5~100/200重量比の範囲が好ましい。また使用する酸触媒の酸のモル数に対するアセトアルデヒドまたはその誘導体のアセトアルデヒド単位のモル数の割合は約1/1000~50/1、特に約1/100~10/1の範囲が好ましい。また、反応温度および反応時間は原料のフェノール類の種類および用いる酸触媒の種類等によって最適値は異なるが、反応温度については約-20℃~150℃、特に約-5℃~80℃の範囲が好ましく、反応時間は約5分~72時間、特に約30分~12時間の範囲が好ましい。

本発明の方法を実施するにあたり、反応の方

式は特に限定されるものではなく、バッチ式、連続式、固定床流通式あるいはその他通常用いられる種々の方式が用いられる。

以上のようにして、本発明の方法によれば、ビスフェノールエタン類を、従来の方法では得られない高い選択率で製造することができる。すなわち、フェノール類とアセトアルデヒド等との酸触媒反応において、反応時にあらかじめ水を添加しない従来の方法による場合は、ビスフェノール類の生成に伴って多量のフェノールアセチレン樹脂を生成し、ビスフェノールエタン類への選択率が悪くなり、経済的に不利であったのに対し、本発明の方法によればフェノールアセトアルデヒド樹脂の副生を少なくし、ビスフェノールエタン類を極めて高い収率で製造し得るという長所を有する。

以下に実施例および比較例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。

実施例1

攪拌機、温度計および塩化水素ガス吹込み管

を有する300mlの三つ口フラスコに、市販のフェノール94.1g(1モル)、水10g(0.56モル)および市販のアセトアルデヒド11.2g(0.2モル)を入れて攪拌溶解後、これを冷却し、温度を0℃に保って、塩化水素ガス31.0g(0.86モル)を攪拌下において30分間の間に徐々に吹き込んで反応を行なった。この結果、結晶を含む混合溶液が得られた。次に、この混合物を室温まで加温し、さらに48時間攪拌しながら反応を継続した結果、多量の結晶を含むスラリー状混合物を得た。このスラリー状混合物をろ過することにより極薄白桃色の粗結晶83gが得られ、これをカーンフィッシャー分析およびゲル浸透クロマトグラフィーにより分析した結果、水分4.2g、フェノール40.0g、ビスフェノールエタン38.8gを含むものであり、ノボラック型フェノールアセトアルデヒド樹脂(フェノール核を3個以上含む高縮合物)は存在しなかった。一方、ろ液39.9gについての分析結果は、水分9.3g、フェノール16.7

g、ビスフェノールエタン2.0g、ノボラック型フェノールアセトアルデヒド樹脂(フェノールの3核体以上を含むもの)0.8gであり、残部は塩化水素であった。以上の結果、上記の反応によるアセトアルデヒドの転化率は100%であり、生成したビスフェノールエタンの絶対量は41.4gであった。

比較例1

実施例1と同一の装置にフェノール94.1gとアセトアルデヒド8.8gを入れ、室温で攪拌混合した。この時、フェノールはアセトアルデヒドに一部溶解したが、大部分は固体状であり、また、沸点が21℃であるアセトアルデヒドは室温における攪拌時に一部蒸発し、損失した。次に、この混合物に塩化水素ガスを吹き込むため、温度を0℃に冷却した結果、フェノールがさらに固化し、攪拌が困難となって、このような系では塩化水素を吹き込んで反応を行なうことが実際的には不可能となった。

実施例2

販の1級アセトアルデヒド8.8gを加えて攪拌した。次に、この0℃に保った均質溶液に、36%塩酸8.3ml(0.1モル)を攪拌しながら徐々に滴下し、約30分で滴下を終了した。この間、反応が一部進行し、結晶を含む混合物が得られたが、この混合物を室温まで加温し、さらに3時間攪拌して反応を継続した。反応後、反応混合物をろ過し、得られた粗結晶51.0gとろ液73.3gをそれぞれ分析した結果、粗結晶は水分4.1g、フェノール27.0g、ビスフェノールエタン18.7g、フェノールアセトアルデヒド樹脂1.2gから成るものであり、ろ液は水分20.2g、フェノール34.2g、ビスフェノールエタン8.9g、フェノールアセトアルデヒド樹脂10.0gおよび塩化水素から成るものであった。この結果から、アセトアルデヒドの転化率は100%であり、得られたビスフェノールエタンの絶対量は27.6gであった。

実施例4

実施例1において、塩化水素ガス3.6gを用

実施例1において、アセトアルデヒド22.0g、塩化水素ガス3.6g(0.1モル)を用い、室温における反応時間を24時間とした以外は実施例1と同様にして実験を行なった。反応後、反応混合物をろ過し、得られた粗結晶115.0gとろ液12.6gをそれぞれ分析した結果、粗結晶は水分7.6g、フェノール7.5g、ビスフェノールエタン78.2g、フェノールアセトアルデヒド樹脂21.7gから成り、ろ液は水分10.8g、フェノール0.1g、ビスフェノールエタン0.2g、フェノールアセトアルデヒド樹脂0.3gおよび塩化水素から成るものであった。この結果から、アセトアルデヒドの転化率は100%であり、生成したビスフェノールエタンの絶対量は78.4gであった。

実施例3

攪拌機、温度計および滴下ロートを有する300mlの三口フラスコに、市販の1級フェノール94.1gと水15gを入れ、室温で攪拌溶解させた後、これを0℃に冷却し、さらに市

い、塩化水素ガス吹き込み後、反応混合物を80℃に加温し、この温度において3時間反応させ、さらに室温まで冷却して48時間反応させた以外は実施例1と同様にして実験を行なった。反応終了後、反応混合物をろ過し、得られた粗結晶66.7gとろ液43.7gをそれぞれ分析した結果、粗結晶については水分3.8g、フェノール28.0g、ビスフェノールエタン34.9gであり、フェノールアセトアルデヒド樹脂は含まれなかった。また、ろ液については水分9.8g、フェノール27.9g、ビスフェノールエタン6.0gおよび塩化水素から成り、ろ液中にもフェノールアセトアルデヒド樹脂は含まれなかった。以上の結果、アセトアルデヒドの転化率は100%であり、得られたビスフェノールエタンの絶対量は40.9gであった。

比較例2

実施例4において、水を添加することなく、その他の条件は実施例4と同一にして実験を行なった結果、得られた反応混合物はろ過が困難

なものであり、反応混合物全体について分析を行なった。この結果、生成物中にはビスフェノールエタンが10.2gしか存在せず、フェノールアセトアルデヒド樹脂が14.2g副生していることが認められた。

実施例5

実施例1において、水60gを添加し、塩化水素ガス吹き込み後、温度40℃において12時間反応し、さらに室温において24時間反応させた以外は実施例1と同様にして実験を行なった結果、91.0gの粗結晶と83.9gのろ液が得られた。また、分析の結果、粗結晶は水分7.7g、フェノール42.8g、ビスフェノールエタン40.5gから成り、ろ液は水分53.9g、フェノール13.8g、ビスフェノールエタン0.7g、フェノールアセトアルデヒド樹脂1.1gおよび塩化水素から成るものであった。この結果から、アセトアルデヒドの転化率は100%であり、生成したビスフェノールエタンの絶対量は41.2gであった。

実施例6

実施例1と同様にして、フェノール94.1g、水10gおよび市販のパラアルデヒド8.8gの混合物に、室温において塩化水素ガス3.6gを30分間の間に吹き込み、さらに室温において2.5時間反応させた後、室温で18時間放置した。次に、この反応混合物をろ過して得られた粗結晶77.0gおよびろ液37.0gを分析した結果、粗結晶は水分4.0g、フェノール37.7g、ビスフェノールエタン34.9gおよびフェノールアセトアルデヒド樹脂0.4gから成り、ろ液は水分9.4g、フェノール24.5g、ビスフェノールエタン4.6g、フェノールアセトアルデヒド樹脂1.6gおよび塩化水素から成るものであった。この結果、パラアルデヒドの転化率は100%であり、生成したビスフェノールエタンの絶対量は39.5gであった。

実施例7

実施例3において、水10g、メタノール20gを用いた以外は実施例3と同様にして実験を

行なった。この結果を表1に示した。

比較例3

実施例7において、水を全く使用せず、36%塩酸の代わりに、塩化水素ガス3.6g(0.1モル)、メタノール30gを用いた以外は実施例7と同様にして実験を行なった。この結果を表1に示したが、実施例7と比較して、ビスフェノールエタンの生成量は6.1gであり、フェノールアセトアルデヒド樹脂の生成量は12.5gであることから、ビスフェノールエタンへの選択率が極めて低いことが明らかである。

実施例8～10

実施例3において、実施例8では水40g、テトラヒドロフラン10gを用い、実施例9では水10g、トリクレン100g、実施例10では水5.2g、トルエン20gを用いた以外は実施例3と同様にして実験を行なった。この結果を表1に示した。

表 1

	実施例7	比較例3	実施例8	実施例9	実施例10
水添加量(g)	10.0	0	40.0	10.0	5.2
溶媒の種類	メタノール	メタノール	テトラヒドロフラン	トリクレン	トルエン
溶媒の量(g)	20.0	30.0	10.0	100	20.0
粗結晶成分中の(g)	フェノール	10.3	0	20.1	12.7
	ビスフェノールエタン	10.8	0	17.2	19.5
	フェノールアセトアルデヒド樹脂	0.2	0	0.5	1.9
ろ液成分中の(g)	フェノール	48.2	70.3	37.7	46.8
	ビスフェノールエタン	9.9	6.1	11.1	6.3
	フェノールアセトアルデヒド樹脂	17.9	12.5	14.7	11.0
生成ビスフェノールエタン合計(g)	20.7	6.1	31.2	25.8	24.8
フェノールアセトアルデヒド樹脂合計(g)	18.1	12.5	15.2	12.9	15.0

実施例 11 ~ 14

実施例 3 において、酸触媒として 36 % 塩酸の代りに、実施例 11 では塩酸 4.6 g を用い、実施例 12 ではしょう酸 (2 水塩) 6.3 g、実施例 13 ではマレイン酸 5.8 g、実施例 14 では MR 型カチオン交換樹脂アンバーリスト 15 (ローム・アンド・ハース社製) 46.5 g を用い、固形触媒の場合は滴下ロートによらず少量ずつ添加する方法によった以外は実施例 3 と同様にして実験を行なった。これらの結果を表 2 に示した。

表 2

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
触媒の種類		塩酸	しょう酸	マレイン酸	アンバーリスト 15
触媒の量 (g)		4.6	6.3	5.8	46.5
粗各成分中量の (g)	フェノール	35.2	30.5	31.1	30.3
	ビスフェノールエタン	34.2	31.5	27.0	20.5
	フェノールアセトアルデヒド樹脂	0	0	0.2	0.8
ろ各成分中量の (g)	フェノール	21.1	26.1	25.8	29.9
	ビスフェノールエタン	6.0	4.1	5.1	8.7
	フェノールアセトアルデヒド樹脂	2.8	2.1	2.3	10.0
生成ビスフェノールエタン合計 (g)		40.2	35.6	32.1	29.2
フェノールアセトアルデヒド樹脂合計 (g)		2.8	2.1	2.5	10.8

実施例 15 ~ 17

実施例 3 において、実施例 15 ではアセトアルデヒドの代りにアセトアルデヒドジメチルアセタール 18.0 g を用い、実施例 16 ではフェノールの代りにオルトプロモフェノール 173.0 g、実施例 17 ではフェノールの代りに 2,6-ジターシャリーブチルフェノール 206.3 g を用いた以外は実施例 3 と同様にして実験を行ない、これらの結果を表 3 に示した。

表 3

		実施例 15	実施例 16	実施例 17
フェノール類の種類		フェノール	オルトプロモフェノール	2,6-ジターシャリーフェノール
フェノール類の量 (g)		94.1	173.0	206.3
アルデヒドまたはアセタールの種類		アセトアルデヒドジメチルアセタール	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
アルデヒドまたはアセタールの量 (g)		18.0	8.8	8.8
生成ビスフェノールエタン類の構造		1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン	1,1-ビス(3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン	1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジターシャリーブチルフェニル)エタン
粗各成分中量の (g)	フェノール類	13.2	90.8	175.1
	ビスフェノールエタン類	14.5	44.4	41.3
	樹脂	0	0	0
ろ各成分中量の (g)	フェノール類	45.3	35.3	17.1
	ビスフェノールエタン類	7.3	4.1	6.9
	樹脂	16.8	0.3	0
ビスフェノールエタン類合計 (g)		21.8	48.5	48.2
生成樹脂量合計 (g)		16.8	0.3	0

特許出願人 丸善石油株式会社

代理人 安田 晴之助